PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-293888

(43)Date of publication of application: 09.10.2002

(51)Int.Cl.

CO86 61/00 COSL 65/00 CO8L101/00

CO9K 11/06 H05B 33/14

(21)Application number: 2001-096565

(71)Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing:

29.03.2001

(72)Inventor: ARAKI KATSUMI

(54) NEW POLYMER, AND MATERIAL FOR LUMINESCENT ELEMENT AND LUMINESCENT **ELEMENT, USING THEREOF**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer high in carrier-injection property, transportation, luminescent degree, luminescent efficiency and color purity for a field lumines cent element.

SOLUTION: The polymer shown by general formula (I), a material for a luminescent element characterized by using this polymer, and the luminescent element are provided. In formula, Ar1 denotes an aromatic hydrocarbon group that may have a substituted group.

Ar2 denotes Ar1 or a conjugated unsaturated group, and H denotes a heteroaryl group.

-根式(1)

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The polymer, the charge of semiconductor device material which have career pouring nature with high this invention, and carrier transport nature, The semiconductor device using it, the organic electroluminescence devices which change electrical energy into light and can emit light. (A light emitting device is called hereafter) It is related with the light emitting device which can be used conveniently for the field of an electronic circuit, a transistor and a display device, a display, a back light, electro photography, an illumination light source, a record light source, the source of reading light, a sign, a signboard, interior design, an optical communication device, etc. about the charge of material, and a light emitting device. [0002]

[Description of the Prior Art]The research and development about various display devices are active, and especially, since the light emitting device can obtain high-intensity luminescence by the low voltage, it attracts attention as a promising display device today. For example, the light emitting device (lamination type element) (applied physics Letters, 51 volumes, 913 pages, 1987) by which the organic thin film was laminated by vacuum evaporation of the organic compound, and the polymer system element (Nature, Vol.356, 5 March1992, 47th paragraph) are known. [0003]Since creation of the coating mold element by polymer system material had the especially simple manufacturing process, examination of former versatility had been made, but the fall of the further driver voltage, improvement in carrier mobility, and improvement in luminous efficiency were desired. When a polymer system luminescent material was used, the excimer was formed by the interaction between polymer chains of a drive immediately after element creation, or temporality, and there was a case where the problem that a luminous wavelength long-wave-izes from solution states arose.

[0004]At the time of the case where it drives after temporality for a long time, or a continuation drive, also in endurance — the fall of luminosity occurs easily — there is a problem and the polymer system element had many problems for presenting practical use.

[0005] [Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is in offer of the new light emitting device which has the characteristic of a low voltage drive, high-intensity, and high luminous efficiency in order to solve the above-mentioned problem at the time of using a manufacturing process, processability, and a polymer system material advantageous to large-area-izing, and has high-temperature-preservation endurance. As an electron device material, a hole or an electron is poured in and conveyed with high mobility, and providing a simple material has film creation.

[0006]

[Means for Solving the Problem]An aforementioned problem was attained by means of following this invention.

1. Polymer expressed with following general formula (I).

[0007]

[Formula 3]

[0008](Among a formula, Ar² expresses Ar¹ or a conjugate unsaturation group, and Het expresses a heteroaryl group for the aromatic hydrocarbon group in which Ar1 may have a substituent, respectively.)

2. Polymer expressed with following general formula (II). [6000]

Het
$$\mathbb{A}^2$$
 Het \mathbb{A}^2 \mathbb{A}^2 \mathbb{A}^2 \mathbb{A}^3 \mathbb{A}^3

[0010](n expresses five or more numbers among a formula, and Ar² expresses Ar¹ or a conjugate unsaturation group.) R^1 and R^2 express a substituent, a expresses the numbers from 0 to 3 independently. Het expresses a heteroaryl group.

3. Charge of light emitting device material having at least one polymer of statement in said 1 or

4. Charge of light emitting device material, wherein total number of ingredients uses polymer of statement for said 1 and/or 2 as two or more sorts of blend polymer.

5. Light emitting device, wherein at least one layer contains polymer of statement in said 1 or 2 in light emitting device in which two or more organic compound layers which contain luminous layer or luminous layer in inter-electrode [of a couple] were formed.

[0011]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail. In this specification, "-" shows the range which includes the numerical value indicated before and behind that as the

minimum and the maximum, respectively. [0012]this invention person came to develop the polymer which carried out the end cap (end processing) of the polymer backbone end as shown in the above 1 and 2 with the heteroaryl group, in order to develop the material which has the characteristic of a low voltage drive, highintensity, and high luminous efficiency, and has high-temperature-preservation endurance as a result of repeating examination wholeheartedly. Although the principal chain part of the abovementioned polymer was indicated by an United States patent, No. 5,777,070, etc., the polymer which carried out the end cap of the polymer backbone end with the heteroaryl group was not known until now. The light emitting device which uses the use which uses the polymer which carried out the end cap of the polymer backbone end with the heteroaryl group as a luminescent material, and this was not known at all until now, either.

[0013] The compound of general formula (I) of this invention is explained in detail. As Ar¹, the aromatic hydrocarbon group of monocyclic [of the carbon numbers 6-20] or a polycyclic type is preferred among a formula, Especially Phenylene, naphthylene, a fluorene, an acenaphthene, phenanthrene, Bases, such as anthracene, fluoranthene, pyrene, perylene, rubrene, and a chrysene, are more preferred, and especially bases, such as phenylene, naphthylene, a fluorene, anthracene, fluoranthene, pyrene, perylene, and rubrene, are preferred.

[0014]Ar2 is Ar1 or a conjugate unsaturation group, and to an internal conjugated system A double bond, What has a triple bond and/or an aromatic ring is preferred, and a hetero aromatic monocyclic [of ethylene, acetylene, and the carbon numbers 6-20], monocyclic [of the aromatic hydrocarbon group of a polycyclic type and the carbon numbers 2-10], or polycyclictype group, the aromatic amine of the third class, etc. are preferred in this.

[0015] Especially as a basis of an aromatic hydrocarbon system, bases, such as phenylene, naphthylene, a fluorene, an acenaphthene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, perylene, rubrene, and a chrysene, are preferred.

[0016]As a hetero aromatic group, in a five-membered ring compound. A franc, a thiophene, pyrrole, oxazol, an isoxazole, in a thiazole, isothiazole, imidazole, oxadiazole, thiadiazole, a pyrazole, and 6 membered-ring compounds. In pyridine, pyridazine, pyrimidine, pyrazine, triazine, tetrazene, and a benzo condensed ring system. Benzoxazole, a benzthiazole, benzimidazole quinoline, in an isoquinoline, cinnoline, quinazoline, quinoxaline, phthalazine, benzo thiadiazole, benzotriazol, and especially a polycyclic condensed ring system, phenazine, phenan SURIJIN, an acridine, carbazole, diphenylene oxide, etc. are preferred.

[0017]Especially as the third class arylamine, a triphenylamine, N,N'-diphenylbenzidine, a N,N'-diphenyl-1,4-phenylenediamine, diphenylnaphthylamine, etc. are preferred.

[0018] The above-mentioned heterocycle and the aromatic amine of the third class may be replaced by the same basis or aromatic hydrocarbon group, and may form such bases and condensed ring structures, general — an olefin system, an arylamino group, and an aromatic group — passing — a terrorism aromatic group — to the purpose of this invention, the basis to the carbon number 30 is used anyway preferably. These bases are chosen so that they may optimize the optical absorption of polymer, ionization potential, and/or electronic character for a special use.

[0019]The above-mentioned Ar1 and Ar2 may have one or more substituents, respectively, and they are chosen so that the solubility of polymer and a process characteristic may be optimized. As an example of a substituent, for example, the alkyl group of the carbon numbers 1-20, the alkoxy group of the carbon numbers 1-20 (thio), The aryloxy group (thio) of the carbon numbers 1-20, a cyano group, a fluoro group, A chloro group, the alkoxycarbonyl group of the carbon numbers 1-20, the aryloxy carbonyl group of the carbon numbers 1-20, A poly (alkyleneoxy) group, the alkyl sulfonyl group of the carbon numbers 1-20, The aryl sulfonyl group of the carbon numbers 1-20 is preferred, the alkyl group of the carbon numbers 1-16, the carbon number 1-16 alkoxy groups, the polyalkylene oxy group of the carbon numbers 1-8, and a cyano group are more preferred, and especially the alkoxy group of the carbon numbers 1-14 is preferred. [0020]In general formula (I), Het expresses a heteroaryl group. The heteroaryl group of Het to the carbon number 25 is preferred independently respectively. What has a five-membered ring as for which more than a kind contains an oxygen atom, a nitrogen atom, or a sulfur atom, six membered-rings, or polycyclic condensed ring structure as a hetero atom is more preferred. [0021] As Het of general formula (I), specifically A franc, a thiophene, pyrrole, Oxazol, an isoxazole, triazole, a thiazole, isothiazole, Indore, imidazole, oxadiazole, thiadiazole, a pyrazole, Pyridine, pyridazine, pyrimidine, pyrazine, triazine, tetrazene, Benzoxazole, a benzthiazole, benzimidazole quinoline, An isoquinoline, cinnoline, quinazoline, quinoxaline, phthalazine, Benzo thiadiazole, benzotriazol, phenazine, phenan SURIJIN, An acridine, carbazole, and benz oxadiazole are more preferred, Bases, such as a franc, a thiophene, a pyrazole, imidazole, triazole, a thiazole, Indore, thiadiazole, pyridine, pyrimidine, pyrazine, triazine, quinoline, an isoquinoline, and benz oxadiazole, are still more preferred. The above-mentioned heterocycle may be replaced by the same basis, the alkyl group, the alkoxy group, the aryloxy group, or the aromatic hydrocarbon group, and may form such bases and condensed ring structures.

[0022]The compound of general formula (II) of this invention is explained in detail. As R¹, independently, respectively The alkyl group to the carbon numbers 1–20, The alkyl group to the carbon numbers 1–20 containing one or more sulfur atoms, nitrogen atoms, oxygen atoms, or silicon atoms. The alkylcarbonyloxy group to the carbon numbers 4–16 and the aryl group to the carbon numbers 6–16 are preferred, and may form the ring structure of the carbon numbers 4–20 of a fluorene ring which combine with a carbon atom the 9th place, and contain a ring structure, or the sulfur atom, nitrogen atom or oxygen atom of the carbon numbers 5–20.
[0023]As R¹, the alkyl group to the carbon numbers 1–16, the polyalkylene oxy group to the carbon numbers 1–16, The alkylcarbonyloxy group to the carbon numbers 4–8 and the aryl group to the carbon numbers 6–14 are more preferred, A methyl group, an ethyl group, a normal propyl group, an isopropyl group, a normal butyl group. An isobutyl group, a normal hexyl group, a methoxy

ethoxyethyl group, An ethoxyethoxyethyl group, methyl carbonyloxy group, ethyl carbonyloxy group, Normal propyl carbonyloxy group, isopropyl carbonyloxy group, normal butyl carbonyloxy group, isobutyl carbonyloxy group, normal hexyl carbonyloxy group, a phenyl group, a naphthyl group, and especially an anthryl group are preferred.

[0024]As R², independently, respectively The alkyl group to the carbon numbers 1-20, The alkyloxy group to the carbon numbers 1-20, the thioether group to the carbon numbers 1-20, The alkylcarbonyloxy group or cyano group to the carbon numbers 1-20 is preferred, The alkyl group to the carbon numbers 1-16, the alkyloxy group to the carbon numbers 1-16, The thioether group to the carbon numbers 1-16, the alkylcarbonyloxy group to the carbon numbers 1-16, or a cyano group is more preferred. A methyl group, an ethyl group, a normal propyl group, an isopropyl group, a normal butyl group, An isobutyl group, a normal hexyl group, a normal octyl group, a 2-ethylhexyl group, The normal dodecyl, a normal hexadecyl group, a methoxy group, an ethoxy basis, A normal propyloxy group, an isopropyloxy group, a normal butyloxy group, An isobutyloxy group, a normal hexyloxy group, a normal octyloxy group, 2-ethylhexyloxy group, a normal dodecyloxy group, a normal hexadecyloxy group, a methylthio group, an ethyl thio group, a normal propyl thio group, an isopropyl thio group, a normal butyl thio group, an isobutyl thio group, a normal hexyl thio group, A normal octylthio group, a 2-ethylhexyl thio group, a normal dodecyl thio group, A normal hexadecyl thio group, methyl carbonyloxy group, ethyl carbonyloxy group, Normal propyl carbonyloxy group, isopropyl carbonyloxy group, Normal butyl carbonyloxy group, isobutyl carbonyloxy group, Normal hexyl carbonyloxy group, normal octyl carbonyloxy group, 2-ethylhexyl carbonyloxy group, normal dodecyl carbonyloxy group, normal hexadecyl carbonyloxy group, and especially a cyano group are preferred.

[0025] The basis same with having stated in explanation of the above-mentioned general formula (I) as Het is preferred. The basis same with having stated in explanation of the above-mentioned general formula (I) as Ar² is preferred, a expresses the numbers from 0 to 3 independently. As the degree of polymerization n of polymer, 5-100000 are preferred, 10-100000 are more preferred, and 20-especially 100000 are preferred.

[0026] The effective typical example of a compound is especially shown among the compounds expressed with general formula (I) and general formula (II) which are used for this invention. [0027]

[Formula 5]

_t i i . wa kwa mwa m...... 4 : _ 2000 /11 /95

2.
$$O^{n}C_{1e}H_{33}$$
 $O^{n}C_{1e}H_{33}$ O

3.
$$OC_{10}H_{21}^{n}$$
 $OC_{10}H_{21}^{n}$ O

[0028] [Formula 6]

[0029]The manufacturing method of the polymer expressed with above general formula (i) and general formula (ii) is explained. The method of a polymerization can be performed in accordance with the method currently indicated by an United States patent, No. 5,777,070, etc. and the method indicated in 30 volumes, 7686 –7691 paragraph, etc. in Macromolecules and 1997. [0030]When polymerizing by a coupling reaction of a boric acid reagent of two organic functions, and an aromatic halogenide, a ratio (mole ratio) of both monomers, 0.90:1.10 to 1.00:1.00 is preferred, 0.95:1.05 to 1.00:1.00 is more preferred, and especially 0.98:1.02 to 1.00:1.00 is preferred.

[0031]As for a solvent to be used, what dissolves [more than 1 mass %] each monomer preferably at least in more than 2 mass %, and makes a solution is preferred, and more preferably, Although an aromatic group content solvent to the carbon numbers 6–20 especially benzene, toluene, xylene, ethylbenzene, mesitylene, anisoles, or these fluorinated compounds are preferred, toluene is used most suitably.

[0032]Quantity of a solvent to be used is chosen so that a reaction mixture thickened according

to advance of a polymerization can be stirred effectively, but its 1-100 ml is generally preferred to 1 g of monomers, its 3-50 ml is more preferred, and especially its 5-20 ml is preferred. [0033]As a base to be used, a water-soluble organic base is preferred, alkali metal carbonate and an alkaline metal hydrogencarbonate are more preferred, and potassium carbonate and especially sodium carbonate are preferred. As underwater concentration of a base to be used, 1 decanormal are preferred, 1-5 N is more preferred, and especially 1-3 N is preferred. As a quantity of a base to be used, 1-10 Eq is preferred to a halogenide monomer, 1-5 Eq is more preferred, and especially 1-3 Eq is preferred.

[0034]As a polymerization catalyst to be used, a palladium catalyst is preferred, Pd(II) salt or zero valent palladium (Pd (0)) is more preferred, and palladium acetate or especially tetrakis (triphenylphosphine) palladium is preferred. As a quantity of a polymerization catalyst to be used, a 1×10^{-6} – 1×10^{-1} mol is preferred to 1 mol of monomers, a 1×10^{-5} – 1×10^{-2} mol is more preferred, and especially a $1\times10^{-4} - 5\times10^{-3}$ mol is preferred.

[0035]Use of a correlation move catalyst is dramatically effective in order to raise a degree of polymerization of polymer. As a correlation move catalyst to be used, ammonium salt, phosphonium salt. Crown ether, KURIPUTAN, etc. are preferred and Tetra alkylammonium halide, Tetra alkylammonium hydrogensulfate, tetra alkylammonium hydroxide, etc. are more preferred, and tetranormal butyl ammonium halide, benzyl triethyl ammonium halide, especially TORIKA prill ylmethyl ammoniumchloride, etc. are preferred. As a quantity of a correlation move catalyst to be used, 0.001 mol - 1 mol are preferred to 1 mol of monomers, 0.01 mol - 0.5 mol are more preferred, and 0.05 mol - especially 0.3 mol are preferred.

[0036] Although near the boiling point of a solvent to be used is preferred as a temperature of a polymerization reaction, room temperature -170 ** is preferred, room temperature -150 ** is more preferred, and especially room temperature -130 ** is preferred. As polymerization time, 1 to 50 hours is preferred, 1 to 24 hours is more preferred, and especially 1 to 10 hours are preferred. As a degree of polymerization of polymer to generate, 5-100000 are preferred, 10-100000 are more preferred, and 20-especially 100000 are preferred. As for a degree of dispersion of polymer, 1.0-10 are preferred, 1.0-7.0 are more preferred, and 1.0-especially 5.0 are preferred.

[0037] Although a purification method of polymerized polymer is not limited in particular, either, after usually diluting a reaction solution with a solvent suitable for direct or the abovementioned polymerization, a method of trickling into a poor solvent and carrying out reprecipitation refining is preferred. As a poor solvent, alcohol, water, acetone, acetate ester, acetonitrile, Hydrocarbon system solvents and these mixed solvents have them, and Ethanol, methanol, [preferred] Water, acetone, ethyl acetate, acetonitrile, hexane, heptane, and these mixed solvents are more preferred, and ethanol, methanol, water, acetone, ethyl acetate, acetonitrile, hexane, and these mixed solvents are more preferred.

[0038]A polymer expressed with general formula (I) and/or (II) of this invention may be used as blend polymer (mixture of polymer of two or more ingredients), when using it as a charge of light emitting device material containing these. It may be general formula (I) and/or (II) itself, and polymer to mix may be conjugated polymer of the same kind, such as polyphenylene and Polyful Oren, and other polymer may be sufficient as it. Other polymer may be semiconducting polymer which has carrier transport nature, such as a polyvinyl carbazole, and may be inactive polymer which does not reveal physicochemical influence substantially, such as poly alkyl (meta) acrylate, polycarbonate, and polystyrene. The above-mentioned polymer to mix does not have to be carried out even if it is carrying out the end cap of the polymer backbone end.

[0039]A charge of light emitting device material having at least one polymer expressed with general formula (I) and general formula (II) is explained. A charge of light emitting device material as used in this invention means material which bears two or more roles called a luminescent compound independent role or an electron injectional compound, an electron-transport-property compound, a hole injectional compound, a hole transportability compound, and host compound. [0040]A polymer in this invention may be a homopolymer which consists of a single ingredient, and may be a copolymer which consists of multicomponent. It may be used after refining polymer

produced by polymerizing a monomer in a specific meltable solvent as mentioned above remaining as it is or if needed.

[0041]It is preferred that a polymer expressed with general formula (I) or general formula (II) from a viewpoint of carrier mobility bears an electron injectional compound, an electron-transport-property compound, a hole injectional compound, a hole transportability compound, host compounds, and two or more of these roles. Although a degree of the carrier mobility of polymer as a charge of light emitting device material or a charge of semiconductor device material is not limited in particular, either, in the range of the field intensity 400–1000 (V/cm) (1/2), electron mobility and Hall mobility – 1.0×10^{-8} cm – a value more than 2×10^{-1} s – being preferred, and, 1.0×10^{-7} cm – a value more than 2×10^{-1} is more preferred – 1.0×10^{-6} cm – especially a value more than 2×10^{-1} s preferred.

[0042]luminescence **** which contains a polymer by which at least one layer is expressed with general formula (I) or general formula (II) in a light emitting device in which two or more organic compound thin layers which contain a luminous layer or a luminous layer in inter-electrode [of a couple] were formed — it ****** just. Although a degree of the carrier mobility of polymer as a charge of light emitting device material or a charge of semiconductor device material is not limited in particular, either, in the range of the field intensity 400–1000 (V/cm) (1/2): electron mobility and Hall mobility — 1.0x10⁻⁸ cm — a value more than 2_V⁻¹-s⁻¹ being preferred, and, 1.0x10⁻⁷ cm — a value more than 2_V⁻¹-s⁻¹ is more preferred — 1.0x10⁻⁶ cm — especially a value more than 2_V⁻¹-s⁻¹ is preferred.

[0043]A light emitting device of this invention is the composition in which two or more organic compound thin layers containing a luminous layer or a luminous layer were formed, may have a protective layer besides a luminous layer etc. in inter-electrode [of a couple of the anode and the negative pole], and may equip it with a function of others [each class / these], respectively. Various materials can be used for formation of each class, respectively. [0044]A compound in which an organic compound layer serves both as an electron injectional compound, an electron-transport-property compound, electron injection nature, and transportability (electron injection nature and transportability compound). A compound which serves both as a hole injectional compound, a hole transportability compound, hole pouring nature, and hole transportability (hole pouring nature and transportability compound). A compound which serves as each of electron injection nature and transportability and hole pouring nature and transportability (electron injection nature and transportability compound and hole pouring nature and transportability compound). Some materials chosen from a luminescent compound, a host compound, an electron-donative dopant, an electronic receptiveness dopant, etc. are contained and used.

[0045]An organic compound layer of this invention may comprise only a high molecular compound, and may comprise a high molecular compound and a mixture of a low molecular weight compound, or whichever may be sufficient as it.

[0046]An electron injectional compound contained in an organic compound layer used for a light emitting device of this invention, An electron-transport-property compound, an electron injection nature and transportability compound, a hole injectional compound, A hole transportability compound, a hole pouring nature and transportability compound, an electron injection nature and transportability compound and hole pouring nature and transportability compound, Character and a portion which bear some functions may contain these compounds, such as a luminescent compound, a host compound, an electron-donative dopant, and an electronic receptiveness dopant, in one molecule. Each function may be divided into a separate molecule.

[0047] The rate of contribution of electron injection nature which an electron injection nature and transportability compound and hole pouring nature and transportability compound bears and transportability, hole pouring nature, and transportability can take a value which changes with compounds.

[0048]Electron mobility of an organic compound layer of this invention is the range of a

viewpoint of driver voltage to the field intensity 400–1000 (V/cm) ($^{1/2}$), 3.0×10^{-8} cm $^{-}$ a value more than 2 -V $^{-1}$ -s $^{-1}$ is preferred $^{-}$ 1.0×10 $^{-7}$ cm $^{-}$ a value more than 2 -V $^{-1}$ -s $^{-1}$ is more preferred $^{-}$ 5.0×10 $^{-6}$ cm $^{-}$ especially a value more than 2 -V $^{-1}$ -s $^{-1}$ is preferred.

[0049]Electron mobility of an organic compound layer An electron injectional compound, an electron-transport-property compound, Although prescribed by electron mobility which each compound itself which constitutes this layer of an electron injection nature and transportability compound, a hole injectional compound, a hole transportability compound, a hole pouring nature and transportability compound, and an electron injection nature and transportability compound and hole pouring nature and transportability compound has, Electron mobility is prescribed by mixed amount of these compounds. As a compound which has a value of this electron mobility, although a hetero atom content organic compound, an electron-transport-property organic compound, an organic compound complex, an organometallic complex, an organic metallic compound, electron donor acceptor complexes and these polymers, conjugated system polymer, a conductive polymer, etc. are mainly known, it will not be limited especially if a value of the above-mentioned electron mobility is filled, and it can be used, choosing suitably. In the abovementioned example, a nitrogen-containing organic compound, an oxygenated organic compound, a sulfur-containing organic compound, A boron-bearing organic compound, a silicon-containing organic compound, a phosphorus-containing organic compound, a liquid crystallinity organic compound, A crystalline organic compound, an organic compound complex, an organometallic complex, an organic metallic compound, An electron donor acceptor complex, conjugated system polymer, etc. are preferred, and an electron donor acceptor complex of hetero atom content aromatic organic and hetero atom content aromatic organic, an organic metallic compound, an electron donor acceptor complex, a liquid crystallinity organic compound, crystalline organic compounds and these polymers, conjugated system polymer, etc. are especially more preferred. [0050]measurement of electron mobility in this invention -- time OBU a flight (TOF is called hereafter) -- it measured by law. Synthetic about the TOF method Metals (Synth.Met.) 111/112 (2000), A 331-page statement can be referred to.

[0051]Ionization potential of a compound used for an organic compound layer of this invention is decided with a compound which usually has the minimum. As for ionization potential of this compound, it is preferred that it is not less than 4.7 eV 10.0 eV or less in a viewpoint of hole pouring nature, it is more preferred that it is [not less than 4.8 eV] 10.0 eV or less, and it is still more preferred that it is [not less than 4.9 eV] 10.0 eV or less. It is preferred that ionization potential of an arylamine derivative used for an organic compound layer of this invention is not less than 5.0 eV 10.0 eV or less in a viewpoint of hole pouring nature similarly, It is more preferred that it is [not less than 5.1 eV] 10.0 eV or less, and it is still more preferred that it is [not less than 5.2 eV] 10.0 eV or less.

[0052]When using an organic compound layer of this invention, an organic compound layer of this invention may be provided on a thin film like a PEDOT-PSS film (polyethylene dioxythiophene polystyrene sulfonate dope object) which carried out drainage system spreading. When providing an organic compound layer of this invention, a low molecule vacuum evaporation process may be sufficient, and a spreading process may be sufficient. In the case of a spreading process, as a desirable coating solvent Water, methanol, ethanol, Propanol, isopropanol, butanol, formic acid, acetic acid, methyl cellosolve, Ethylcellosolve, ethylene glycol, propylene glycol, dioxane, Benzene, toluene, xylene, chloroform, dichloromethane, a dichloroethane, Tetrahydrofurans and these mixed solvents have them, and Water, methanol, [preferred] Ethanol, propanol, isopropanol, acetic acid, methyl cellosolve, ethylcellosolve, ethylene glycol, dioxane, toluene, chloroform, dichloromethane, a dichloroethane, tetrahydrofurans, and these mixed solvents are more preferred.

[0053]The anode can supply a hole to a hole injectional compound, a hole transportability compound, a hole pouring nature and transportability compound, a host compound, etc., metal, an alloy, a metallic oxide, conductive compounds, these mixtures, etc. can be used, and a work function is not less than 4-eV material preferably. As an example, conductive metallic oxide, such as tin oxide, a zinc oxide, indium oxide, and tin dope indium oxide (ITO). Or metal, such as

gold, silver, chromium, and nickel, and a mixture of these metal and conductive metallic oxide, or inorganic conductive substances (laminated material, iodination copper, copper sulfide, etc.) and an organic conductive material (poly aniline.) A polythiophene, polypyrrole, etc. are mentioned by laminated material of these and ITO, etc., and them preferably, It is conductive metallic oxide, organic conductive materials, or such laminated material, and a point to ITO or ITO/PEDOT-PSS laminated material, such as productivity, high conductivity, and transparency, are more preferred. Usually a thing of the range of 10 nm - 5 micrometers is preferred, and are 50 nm - 1 micrometer more preferably, and thickness of the anode is 100 nm - 500 nm still more preferably, although it is selectable suitably by material.

[0054]What usually carried out the stratification of the anode on soda lime glass, alkali free glass, transparent resin boards, etc. is used. When using glass, in order to lessen elution ion from glass, about the construction material, it is preferred to use alkali free glass. When using soda lime glass, it is preferred to use what gave barrier coating sealant, such as silica. If thickness of a substrate is enough to maintain a mechanical strength, there will be no restriction in particular, but in using glass, it usually uses a thing of 0.7 mm or more preferably 0.2 mm or more. Although various methods are used for creation of the anode with material, when it is ITO, for example, film formation is carried out by methods, such as spreading of an electron beam method, sputtering process, resistance heating vacuum deposition, chemical reaction methods (sol-gel method etc.), and an ITO dispersed matter. By washing and other processings, the anode can drop driver voltage of an element and can also raise luminous efficiency. For example, in ITO, UV-ozonization, plasma treatment, etc. are effective.

[0055] The negative pole supplies an electron to an electron injectional compound, an electron—transport—property compound, an electron injection nature and transportability compound, a host compound, etc., and is chosen in consideration of adhesion with these compounds and matrix compounds, ionization potential, stability, etc. As a material of the negative pole, metal, an alloy, a metal halogenide, a metallic oxide, an electrical conductivity compound, Organic metal salt, these mixtures, or laminated material can be used, As an example, alkaline metals (for example, Li, Na, K, etc.) and fluoride of those, or an oxide, Alkaline—earth metals (for example, Mg, Ca, etc.) and fluoride of those, or an oxide, Gold, silver, lead, ARUNIUMU, sodium potassium alloys, or those mixed metals, Lithium aluminum alloys or those mixed metals, magnesium silver alloys, or those mixed metals, An organic compound salt of rare earth metals, such as indium and ITTERIBIUMU, an alkaline metal, and alkaline—earth metals, etc. are mentioned, A work function is material of 4 eV or less preferably, and they are aluminum, lithium aluminum alloys or those mixed metals, magnesium silver alloys or those mixed metals, organic lithium salt, etc. more preferably.

[0056]The negative pole can also take a laminated structure containing not only layer structure of the above-mentioned compound and a mixture but the above-mentioned compound and a mixture. Usually the range of 10 nm - 5 micrometers is preferred, and are 50 nm - 1 micrometer more preferably, and thickness of the negative pole is 100 nm - 1 micrometer still more preferably, although it is selectable suitably by material. Methods, such as an electron beam method, sputtering process, resistance heating vacuum deposition, and a coating method, are used for production of the negative pole, and vapor-depositing metal alone can also vapor-deposit two or more ingredients simultaneously. An alloy which is possible also for vapor-depositing two or more metal simultaneously, and forming an alloy electrode, and was adjusted beforehand may be made to vapor-deposit. The lower one of sheet resistance of the anode and the negative pole is preferred, and below 150hms / ** are preferred.

[0057]The luminescent compound can pour in a hole from the anode or a hole pouring layer, and a hole transporting bed at the time of an applied electric field, and The negative pole or an electronic injection layer, As long as it has a function in which an electron can be poured in from an electron transport layer, and a function, to which a poured—in electric charge is moved and a function to provide a hole and a place of electronic recombination and to make them emit light, it may be good and a singlet exciton or a triplet exciton may emit [anything] light either. Although a conjugated system unsaturated compound, an alt.metal—ized metal complex, or a porphyrin metal complex is mentioned preferably as a luminescent compound, other luminescent materials

may be used together and used. A luminescent material may use low molecule material, using a polymer. A compound etc. which are specifically listed below can be used. [0058](a) Benzooxazol, benzimidazole, benzothiazole, Styryl benzene, polyphenyl, diphenylbutadiene, tetraphenylbutadiene, NAFUTARU imide, coumarin, perylene, and peri non, oxadiazole, Aldazine, a cyclopentadiene, screw styryl anthracene, Quinacridone, pyrrolo pyridine, thiadiazolo pyridine, a cyclopentadiene, styryl amine, an aromatic dimethylidyne compound, pyrenes, these derivatives, etc.

(b) Various metal complexes etc. which are represented by an eight quinolinol, and a metal

complex and a rare earth complex of the derivative.

(c) (d) alt.metal-ized metal complexes, such as a polythiophene, polyphenylene, Polyful Oren, polyphenylene vinylene, and these replaced polymer compounds, or a porphyrin metal complex. [0059] The compound preferably used also in said compound is as follows. Styryl benzene, polyphenyl, diphenylbutadiene, tetraphenylbutadiene, A coumarin, perylene, oxadiazole, screw styryl anthracene, Quinacridone, a cyclopentadiene, styryl amine, an aromatic dimethylidyne compound, Various metal complexes etc. which are represented by; eight quinolinol, and metal complexes and rare earth complexes of the derivative, such as pyrenes and these derivatives; A polythiophene, Polyphenylene, Polyful Oren, polyphenylene vinylene, these replaced polymer compounds, etc.; an alt.metal-ized metal complex or porphyrin metal complex : [0060]The compound used still more preferably also in said compound is as follows. Styryl benzene, polyphenyl, diphenylbutadiene, tetraphenylbutadiene, A coumarin, perylene, oxadiazole, screw styryl anthracene, Various metal complexes etc. which are represented by; eight quinolinol, and metal complexes and rare earth complexes of the derivative, such as styryl amine, an aromatic dimethylidyne compound, pyrenes, and these derivatives; A polythiophene, Polyphenylene, Polyful Oren, polyphenylene vinylene, these replaced polymer compounds, etc.; an alt.metal-ized metal complex or porphyrin metal complex: [0061]Although thickness in particular of an organic compound layer is not limited, usually a thing of the range of 1 nm - 5 micrometers is preferred, and are 5 nm - 1 micrometer more preferably, and it is 10 nm - 500 nm still more preferably. [0062]Although a formation method in particular of an organic compound layer is not limited, resistance heating vacuum evaporation, an electron beam, sputtering, a molecule laminated layers method, and a coating method (a spin coat method.) Methods, such as the ink jet methods, such as the cast method and a dip coating method, print processes, a replica method, and the LB (Langmuir Blodgett) method, are used, and they are resistance heating vacuum evaporation, a coating method, the ink jet method, and print processes preferably. In the case of a coating method, the ink jet method, and print processes, can dissolve or distribute with a resinous principle and as a resinous principle for example, Polyvinyl chloride, polycarbonate, polystyrene, polymethylmethacrylate, Polybutyl methacrylate, polyester, polysulfone, polyphenylene oxide, Polybutadiene, poly (N-vinylcarbazole), hydrocarbon resin, Ketone resin, phenoxy resin, polyamide, ethyl cellulose, vinyl acetate, ABS plastics, polyurethane, melamine resin, unsaturated polyester resin, alkyd resin, an epoxy resin, silicon resin, etc. are mentioned. [0063] Hole pouring nature and a hole transportability compound are carrying out the owner of a function to pour in a hole from the anode, a function to convey a hole, and the function that carries out the barrier of the electron poured in from the negative pole either, and a low molecular weight compound is just used for them, using a polymer. As the example, carbazole, triazole, oxazol, Oxadiazole, imidazole, a poly aryl alkane, pyrazoline, A pyrazolone, a phenylenediamine, arylamine, amino substitution CULCON, Styryl anthracene, fluorenone, hydrazone, a stilbene, a silazane, And these derivatives, an aromatic tertiary-amine compound, a styryl amine compound, An aromatic JIMECHIRI DIN system compound, a porphyrin system compound, a polysilane system compound, Conductive polymer oligomer, such as a poly (Nvinylcarbazole) derivative, an aniline system copolymer, a thiophene compound, a polythiophene, substitution, and an unreplaced polythiophene polystyrene sulfonate mixture, etc. may be mentioned, and they may be these mixtures. Especially Carbazole, triazole, oxazol, oxadiazole, Imidazole, a phenylenediamine, arylamine, fluorenone, A stilbene, silazanes and these derivatives, an aromatic tertiary-amine compound, Conductive polymer oligomer, such as a styryl amine compound, an aromatic JIMECHIRI DIN system compound, an aniline system copolymer, a

thiophene compound, a polythiophene, substitution, and an unreplaced polythiophene polystyrene sulfonate mixture, etc. are more preferred. Also in this, in respect of a hole transportation function, carbazole, triazole, oxazol, Oxadiazole, imidazole, a phenylenediamine, arylamine, Conductive polymer oligomer, such as fluorenone, silazanes and these derivatives, an aromatic tertiary-amine compound, a thiophene compound, substitution, and an unreplaced polythiophene polystyrene sulfonate mixture, etc. are still more preferred.

[0064]The material of an electron injectional compound, an electron-transport-property compound, and an electron injection nature and transportability compound should just be carrying out the owner of a function to pour in an electron from the negative pole, a function to convey an electron, and the function that carries out the barrier of the hole poured in from the anode either. As an example, pyridine, pyrazine, quinoline, quinoxaline, phenanthroline, Triazine, thieno pyrazine, benzimidazole benzoxazole, Benzotriazol, phenanthridine, triazole, oxazol, Oxadiazole, fluorenone, anthra quinodimethane, Antron, Diphenylquinone, thiopyrandioxide, rib diimide, full ORENIRIDEN methane, Various metal complexes etc. which make a ligand a metal complex of heterocyclic tetracarboxylic anhydrides, such as JISUCHIRIRU pyrazine, phthalocyanines and these derivatives, and naphthalene perylene, and an eight-quinolinol derivative, metal phthalocyanine and benzooxazol, and benzothiazole are mentioned. It may be used as a mixture or polymer. Especially Pyridine, pyrazine, quinoline, quinoxaline, phenanthroline, Triazine, phenanthridine, triazole, oxazol, oxadiazole, Heterocyclic tetracarboxylic anhydrides, such as fluorenone, phthalocyanines and these derivatives, and naphthalene perylene, These polymer, such as various metal complexes which make a ligand a metal complex, metal phthalocyanine and benzooxazol, and benzothiazole of an eight-quinolinol derivative, is more preferred. Also in this, pyridine, pyrazine, quinoline, quinoxaline, phenanthroline, A metal complex. metal phthalocyanines, and these polymer of triazine, triazole, oxazol, oxadiazole, fluorenone, phthalocyanines and these derivatives, and an eight-quinolinol derivative are still more preferred.

[0065]Although arylamine contained in an organic compound layer in this invention and its derivative usually act as hole pouring nature and a hole transportability compound, and host compounds, if it becomes polymers, acting also as an electron-transport-property compound is known. arylamine and its derivative — concrete — doria — reel amine and its derivative, N-phenylcarbazole, and its derivative are preferred, and N-phenylcarbazole and its derivative are used more preferably especially. These may be low molecular weight compounds, or may be high molecular compounds.

[0066]What is necessary is just to have the function to prevent what promotes element deterioration, such as moisture and oxygen, from invading into an element as a material of a protective layer. As the example, In, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, aluminum, Metal, such as Ti and nickel, MgO, SiO, SiO₂, aluminum₂O₃, GeO, NiO, CaO, BaO, Fe₂O₃, Y₂O₃, Metallic oxides, such as TiO₂, MgF₂, LiF, AlF₃, Metal fluorides, such as CaF₂, polyethylene, polypropylene,

polymethylmethacrylate, Polyimide, poly urea, polytetrafluoroethylene, polychlorotrifluoroethylene resin, A copolymer of poly dichlorodifluoroethene, chlorotrifluoroethylene, and dichlorodifluoroethene, A copolymer produced by making carry out copolymerization of the monomer mixture containing tetrafluoroethylene and at least one sort of comonomers, a fluorine-containing copolymer which has cyclic structure in a copolymerization main chain, an absorptivity substance of 1% or more of water absorption, a dampproof substance of 0.1% or less of water absorption, etc. are mentioned.

[0067]Also about a formation method of a protective layer, there is no limitation in particular and For example, chemical vapor deposition (CVD method), A vacuum deposition method, sputtering process, a reactive-sputtering method, a molecular beam epitaxy (MBE) method, The ionized cluster beam method, the ion plating method, the plasma polymerizing method (the high-frequency excitation ion plating method), plasma CVD method, a laser CVD method, a heat CVD method, a gas sauce CVD method, the ink jet method, print processes, a coating method, and a replica method are applicable.

[0068]

[Example] Although an example is given to below and this invention is concretely explained to it, thereby, this invention is not limited.

The bottom of an example 1 (composition of illustration compound 5) nitrogen air current, 1.6064 g (2.50mmol) of 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl 1,3,2-dioxa rag ****- 2-yl)-9,9-di-normal octyl fluorenes, 1.3711 g (2.50mmol) of 2,7-dibromo-9,9-di-normal octyl fluorenes, 11 ml of toluene, and 0.125 g (0.31mmol) of TORIKA prill ylmethyl ammoniumchloride were put in, and it stirred at the room temperature for 10 minutes. Subsequently, 0.015 g (0.012mmol:0.26-mol%) of tetrakis (triphenylphosphine) palladium was added, and it stirred at the room temperature for 10 minutes. Subsequently, 4.17 ml of 2M sodium carbonate solution was added, and it stirred strongly for 2 hours, flowing back gently. Subsequently, 4.17 ml of toluene was added, and it stirred for further 15 hours, flowing back. Subsequently, it stirred for further 9 hours, having added 5 ml of toluene and flowing back, subsequently -- as an end processing agent -- The pyridine- 3 - boronic -acid -- 0.138 g (1.125mmol) was added, it stirred flowing back for 15 hours, and subsequently 0.084 g (0.53mmol) of 3-bromopyridine was added, and it stirred, flowing back for 5 hours. After ending reaction, after adding and diluting 20 ml of toluene, the reaction mixture was cooled to the room temperature, and reprecipitation refining was dropped and carried out, stirring in the solution of methanol-water =10:1 (volume ratio). After filtering and collecting the obtained polymer, methanol and water washed several times. Subsequently, vacuum drying was carried out at the room temperature, and polymer of the illustration compound 5 was obtained. The average molecular weight (Mw) 76000 (polystyrene conversion), the number average molecular weight (Mn) 31000 (polystyrene conversion), Ionization potential (IP) 5.80-eV, 3.0 eV of electron affinity, and energy gap 2.80eV, the luminescence maximum wavelength of 416 nm of a solution, absorption maximum wavelength of 390 nm (inside of chloroform, 1x10⁻⁷mol/l). [0069]The 2,7-dibromo-9,9-di-normal octyl fluorene of example 2 (composition of the illustration compound 6) Example 1 is replaced with 4,7-dibromo-2,1,3-benzo thiadiazole, As an end processing agent, except having used 4-bromobenzo furazan and 2,1,3-benzooxazol- 4 ******-********************, it refined by having polymerized like Example 1, and the polymer of the illustration compound 6 was obtained, respectively. The average molecular weight (Mw) 16000, the number average molecular weight (Mn) 9000, ionization potential (IP)5.86eV, 3.49 eV of electron affinity, and energy gap 2.37eV, the luminescence maximum wavelength of 545 nm of a solution, the absorption maximum wavelength of 449 nm (inside of chloroform, 1x10⁻⁷mol/l). [0070]The 2,7-dibromo-9,9-di-normal octyl fluorene of example 3 (composition of the illustration compound 7) Example 1 is replaced with N,N'-JI (4-bromophenyl)-N,N'-diphenylbenzidine, As an end processing agent, except having used 2-bromo thieno thiophene and thieno ****** 2 *************************, it refined by having polymerized like Example 1, and the polymer of the illustration compound 7 was obtained, respectively. The average molecular weight (Mw) 47000, the number average molecular weight (Mn) 20000, ionization potential (IP)5.56eV, 2.66 eV of electron affinity, and energy gap 2.90eV, the luminescence maximum wavelength of 431 nm of a solution, the absorption maximum wavelength of 376 nm (inside of chloroform, 1x10⁻⁷mol/l). [0071]Example 4. (Composition of the illustration compound 1) The 2,7-screw of Example 1. (4,4,5,5-tetramethyl 1,3,2-dioxa rag ****- 2-yl) A-9,9-di-normal octyl fluorene 2,5-bis(4,4,5,5, tetramethyl 1,3,2-dioxa rag ****- 2-yl)-1, Except having replaced the 2,7-dibromo-9,9-dinormal octyl fluorene with 2,5-dibromo-1,4-di-normal decyloxy benzene, with 4-di-normal decyloxy benzene, it refined by having polymerized like Example 1, and the polymer of the illustration compound 1 was obtained with it. The average molecular weight (Mw) 8000, the number average molecular weight (Mn) 5000, ionization potential (IP)5.85eV, 2.81 eV of electron affinity, and energy gap 3.04eV, the luminescence maximum wavelength of 414 nm of a solution, the absorption maximum wavelength of 358 nm (inside of chloroform, 1×10^{-7} mol/l). [0072]On the ITO board which carried out example 5 (creation of light emitting device) washing, Baytron P (a PEDOT/PSS solution (poly(3, 4) ethylene dioxythiophene polystyrene sulfonate dope object) / Beyer company make) 1000 rpm, After carrying out a spin coat in 30 seconds. vacuum drying was carried out at 150 ** for 1.5 hours, and hole pouring / transportability film was created (about 100 nm of thickness). The spin coat (1000 rpm, 20 seconds) of the solution

which besides melted 40 mg of the illustration compound 5 in 4 ml of xylene was carried out (about 100 nm of thickness). Subsequently, the mask (mask in which an emission area is set to 5 mm x 5 mm) patterned on this organic thin film is installed, After vapor-depositing calcium by 250 nm of thickness within an evaporation apparatus, aluminum was vapor-deposited by 300 nm of thickness $(1.0 \times 10^{-3} Pa - 1.3 \times 10^{-3} Pa)$, and the light emitting device was created. The luminescent characteristic was measured as follows. ITO using TOYO sauce major unit 2400 type The anode, The above-mentioned calcium: Impress a direct-current constant voltage to a light emitting device, and it was made to emit light by using aluminum as the negative pole, and luminance meter BM-8 of TOPCON CORP, was used for luminosity, Hamamatsu Photonics spectrum analyzer PMA-11 was used for the luminous wavelength, and it measured. [0073]In order to evaluate the endurance at the time of high temperature preservation, the produced element was made to emit light after 3-hour neglect under the conditions of 60 ** and 20% relative humidity, and relative luminance (by the driver voltage 10V, luminosity immediately after element production is set to 100, and it displays by making temporality of after luminosity into a relative value) was measured. The measurement result is as follows. The minimum driver voltage (the minimum voltage by which luminescence is observed) was 4V, in 5V, showed the current density of 287 mA/cm², and showed dark blue light with dramatically sufficient color purity by the luminosity of 81 cd/m². Maximum luminous wavelength lambdamax(es) were 440 nm, a chromaticity coordinate (0.153-0.060), and 0.05% of external quantum efficiency. The relative luminance after temporality was 85.

[0074] The element was created like Example 5 except having replaced the illustration compound 5 of comparative example 1 Example 5 with the comparison compound 1 which processed the polymer backbone end by the benzene ring. The luminescent characteristic was measured like Example 1. The measurement result is as follows.

[0075]The minimum driver voltage (the minimum voltage by which luminescence is observed) was 4V, in 5V, only showed the current density of 108 mA/cm², and only showed the luminosity of 11 cd/m². The luminescent color was light blue – blue-green. Maximum luminous wavelength lambdamax showed 422 nm, 483 nm, and with a half breadth of 125 nm luminescence, and has changed from the luminescent characteristic in a solution a lot (the luminescence maximum wavelength in a solution being about 416 nm, and half breadth being about 40 nm). a chromaticity coordinate — dramatically — color purity — having fallen (0.178-0.264) — it was shown.

External quantum efficiency was only 0.01% (it measures by 10V and 97 cd/m 2). The relative luminance after temporality was 65.

[0076]

[Formula 7] 比較化合物1.

[0077]The element was created like Example 1 except having replaced 40 mg of the illustration compound 5 of example 6 Example 5 with a : with a compound [for an illustration compound 5:examination] for compound 1:examination of 2= 30.4 mg 8 mg : 1.6 mg mixture (about 100 nm of the total thickness). The luminescent characteristic was measured like Example 1. The measurement result is as follows.

[0078]The minimum driver voltage (the minimum voltage by which luminescence is observed) was 3V, in 4V, showed the current density of 219mA[/cm]², and showed green emission by the luminosity of 1010 cd/m². Maximum luminous wavelength lambdamax(es) were 531 nm, a chromaticity coordinate (0.364-0.582), and 0.13% of external quantum efficiency. The relative

luminance after temporality was 88. [0079]

[Formula 8] 試験化合物1.

試験化合物2。

[0080] The element was created like Example 6 except having replaced the illustration compound 5 of comparative example 2 Example 6 with the comparison compound 1 (about 100 nm of the total thickness). The luminescent characteristic was measured like Example 1. The measurement result is as follows.

[0081] The minimum driver voltage (the minimum voltage by which luminescence is observed) was 3V, in 4V, only showed the current density of 62 mA/cm², and only showed the green emission of the luminosity of 568 cd/m². Maximum luminous wavelength lambdamax showed 530 nm and a chromaticity coordinate (0.338-0.592). Since 0.26% and the current value of external quantum efficiency were small, it showed the seemingly high value. The relative luminance after temporality was 55.

[0082] Although the details of the mechanism of improvement in the element characteristic by using the compound of this invention are not yet clear, to one, according to the heterocycle combined with the polymer backbone end. It assumes at present that a certain interaction arises between negative pole metal, and the character of the electron injection from the negative pole is improved, that the interaction between polymer chains is eased by one more by an interaction with the negative pole, and excimer generation is controlled, etc.

[0083]

[Effect of the Invention]It became clear that a high current value and bright luminescence are shown, the excimer formation by the interaction between polymer backbone is checked, and the element of good color purity can be created by using the compound of this invention from the above-mentioned result. The brightness lowering after high temperature storage can provide the element which was small excellent in endurance. Creation of the lamination type element by a spreading process can be realized, and it is useful practically.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-293888 (P2002-293888A)

(43)公開日 平成14年10月9日(2002.10.9)

4m-1 * 4 50 7	識別記号	F I デーマコート*(参考)
(51) Int.CL ⁷	BMATRICA	C08G 61/00 3K007
C08G 61/00		C08L 65/00 41002
COSL 65/00		101/00 4 J 0 3 2
101/00		C 0 9 K 11/06 680
CO9K 11/06	680	C 0 3 17 11 00
H05B 33/14		H05B 33/14 B 審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 13 頁)
(21)出頭番号	特願2001-96565(P2001-96565)	(71) 出願人 000005201 富士写真フイルム株式会社
	(2007 6 60)	神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出版日	平成13年3月29日(2001.3.29)	(72) 発明者 荒木 勝已
		神奈川県南足柄市中福210番地 富士写真
		フイルム株式会社内
		1
		(74)代24人 100105647 中理士 小栗 昌平 (外4名)
		弁理士 小栗 昌平 (外4名)
		最終質に統

(54) 【発明の名称】 新規重合体、それを利用した発光素子用材料および発光案子

(57)【要約】

【課題】 電界発光索子においてキャリア注入性、輸送性、発光輝度、発光効率、色純度の高い面合体を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I) で表される重合体およびそれを含有することを特徴とする発光索子用材料および発光案子。

【化1】

Hot (Ar1-Ar2)-Hox

一般式(I)

(式中、Ar 'は環境死を有していても良い芳香族炭化水素基を、Ar 'はAr 'または共役不飽和基を、He tはヘテロアリール基をそれぞれ表す。)

【特許弱水の範囲】

【請求項1】 「記一般式(I)で表される電合体。

14:11

(式中、nは5以上の数を、Ar²はAr⁴または共役不 飽和基を表す。R⁴、R⁴は競換器を表す。a は独立に O から3までの数を表す。He tはヘテロアリール基を姿 す。)

【請求項3】 請求項1または2に記載の重合体を少なくとも一つ有することを特徴とする発光素子用材料。

【請求項4】 請求項1および/または2に記載の重合 体を、総成分数が2種以上のプレンドポリマーとして使 用することを特徴とする発光索子用材料。

【請求項5】 一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物層を形成した発光索子において、少なくとも一層が請求項1または2に記載の低合体を含有することを特徴とする発光索子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、高いキャリア注入性、キャリア輸送性を有する重合体、半導体素子用材料、それを利用した半導体素子、電気エネルギーを光に変換して発光できる有機電界発光素子(以下、発光素子と称する)用材料および発光素子に関し、電子回路、トランジスタや表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア、光通信デバイス等の分野に好適に使用できる発光素子に関する。

[0002]

【従来の技術】今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発であり、なかでも発光素子は、低電圧で高輝度の発光を得ることができるため、将来有望な表示素子として注目されている。例えば、有機化合物の感着により有機薄膜が積層された発光案子(積層型案子)(アプライド フィジックス レターズ、51巻、913頁、1987年)や、ポリマー系素子(Nature、Vol. 356、5 March1992、47項)が知られている。

(式中、Ar'は置換基を有していても良い芳香族炭化 水素基を、Ar'はAr'または共役不飽和基を、He t はヘテロアリール基をそれぞれ表す。)

【請求項2】 下記一般式 (11) で表される底合体。 【化2】

【0003】なかでもポリマー系材料による途布型索子の作成は、製造プロセスが簡便であるため、これまで穏々の検討がなされてきたが、更なる駆動電圧の低下、キャリア移動度の向上、発光効率の向上が認まれていた。またポリマー系発光材料を使用する場合、森子作成直後あるいは駆動または経時により、ポリマー鎖間の相互作用によってエキサイマーが形成され、発光液長が溶液状像より長液化するという問題が生じる場合があった。

【0004】また長時間経時後に駆動した場合や連続駆動時に、輝度の低下が起きやすいなど耐久性でも問題があり、ポリマー系素予は実用に供するには多くの問題を抱えていた。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、製造工程、加工性、大面積化に有利なポリマー系材料を使用した場合の上記の問題を解決するべく、低電血駆動、高輝度、高発光効率の特性を有し、かつ高温保存耐久性を有する新規な発光深了の提供にある。また電子デバイス材料として、ホールまたは電子を高い移動度で注入・輸送し、廃作成が簡便な材料を提供する事にある。

[0006]

【裸題を解決するための手段】上記裸題は下記の本発明 の手段により造成された。

1. 下記一般式(I)で表される重合体。

[0007]

【化3】

【0008】 (式中、Arは置換基を有していても良い労吞族炭化水素基を、Ar'はAr'または共役不飽和基を、Hotはベテロアリール基をそれぞれ表す。)
2. 下記一般式 (11) で表される重合体。

[0009]

[化4]

Het
$$H^1$$
 H^1 H^2 H^2 H^2 H^2 H^2 H^3 H^4 H^4 H^2 H^3 H^4 H^4

【0010】(式中、nは5以上の数を、Ar*はAr' または共役不飽和基を表す。R'、R*は直換基を表す。 aは独立に0から3までの数を表す。He tはヘテロア リール基を表す。)

- 3. 前記1または2に記載の重合体を少なくとも一つ 有することを特徴とする発光菜子用材料。
- 4. 前記1および/または2に記載の重合体を、総成 分数が2種以上のプレンドポリマーとして使用すること を特徴とする発光素子用材料。
- 5. 一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数 の有機化合物層を形成した発光素子において、少なくと も一層が前記1または2に記載の低合体を含有すること を特徴とする発光素子。

[0011]

【発明の実施の形態】以下、木発明について詳細に説明 する。なお、本明細書において「~」はその前後に記載 される数値を、それぞれ最小値および最大値として含む 範囲を示す。

【0012】本発明者は鋭意検討を重ねた結果、低電圧 駆動、高輝度、高発光効率の特性を有し、かつ高温保存 耐久性を有する材料を開発するために、上記1および2 に示されるような、ボリマー主鎖末端をヘテロアリール 基でエンドキャップ(末端処理)した重合体を開発する に至った。上記重合体の主鎖部分は、米限特許、第5。 777、070号符に開示されているが、ボリマー主鎖 末端をヘテロアリール基でエンドキャップした重合体等 はこれまで知られていなかった。また、ボリマー主鎖末 端をヘテロアリール系でエンドキャップした重合体を 光材料として使用する用途およびこれを使用した発光素 子もこれまで全く知られていなかった。

【0013】木発明の一般式(I)の化合物について詳細に説明する。式中、Ar'としては炭素数6~20の単環式または多環式の芳香族炭化水素基が好ましく、なかでもフェニレン、ナフチレン、フルオレン、アセナフテン、フェナンスレン、アンスラセン、フルオランテン、ピレン、ペリレン、ルブレン、クリセン等の基がより好ましく、フェニレン、ナフチレン、フルオレン、アンスラセン、フルオランテン、ピレン、ペリレン、ルブレン等の基が特に好ましい。

【0014】Ar²は、Ar¹または共役不飽和基であり、内部の共役系に工焦結合、三重結合、および/または芳香族環を有するものが好ましく、この中でエチレン、アセチレン、炭素数6~20の単環式または多環式の芳香族淡化水素基、炭素数2~10の単環式または多

環式のヘテロ芳香族基、三級の芳香族アミン等が好まし い。

【0015】 芳香族炭化水菜系の基としては、フェニレン、ナフチレン、フルオレン、アセナフテン、フェナンスレン、アンスラセン、フルオランテン、ピレン、ペリレン、ルブレン、クリセン等の基が特に好ましい。

【0016】ヘアロ芳香族基としては、5 員 職化合物では、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、イ ソオキサゾール、デアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、ビラゾール、6 質 職化合物では、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ドラジン、トリアジン、テトラゼン、ベング縮環系では、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンズイミダゾール、キノリン、イソキノリン、シンノリン、キナゾリン、キノキサリン、フタラジン、ベンソチアジアゾール、ベンゾトリアゾール、多環縮 原系では、フェナジン、フェナンスリジン、アクリジン、カルバゾール、ジフェニレンオキシド等が怖に好ましい。

【0017】三級アリールアミンとしては、トリフェニルアミン、N, N' ージフェニルベンジジン、N, N' ージフェニルベンジジン、ジフェニル・フテルアミン等が特に好ましい。

【0018】上記へテロ領及び三級の芳香族アミンは、 同様の基または芳香族族化水素基で置換されていても良いしこれらの基と縮環構造を形成していても良い。一般 的に、オレフィン系、アリールアミノ基、芳香族基、ヘ テロ芳香族基の何れにしても、本発明の目的に対しては 炭素数30までの基が好ましく使用される。また、これ らの基はポリマーの光吸収、イオン化ポテンシャル、お よび/または電子的性質を特別な用途の為に最適化する べく選択される。

【0019】上記Ar'とAr'は、それぞれ一つ以上の 置換基を有していても良く、ポリマーの溶解性、プロセス特性を最適化するように選択される。 置換基の例として例えば、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20の(チオ)アリールオキシ基、シアノ基、フルオロ基、クロロ系、炭素数1~20のアリールオキシカルボニル基、ポリ(アルギレンオキシ)基、炭素数1~20のアリールスルホニル基、ポリ(アルギレンオキシ)基、炭素数1~20のアリールスルホニル基が好ましく、炭素数1~16のアルキル基、炭素数1~16アルコキシ基、炭素数1~16のアルキルンオキシ基が特に 好ましい。

【0020】一般式(I)において、Hetはヘテロア リール器を表す。Hetは、それぞれ独立に、炭素数2 5までのヘテロアリール基が好ましい。ヘテロ原子として、酸素原子、窒素原子、または硫黄原子を一種以上含 有する5貝森、6貝環、または多環縮環構造を有するも のがより好ましい。

【0021】一般式(1)のHe ことして具体的には、 フラン、チオフェン、ピロール、オキサソール、イソオ キサゾール、トリアゾール、チアゾール、イソチアゾー ル、インドール、イミダソール、オキサジアソール、チ アジアゾール、ピラゾール、ピリジン、ピリダジン、ビ りミジン、ピラジン、トリアジン、テトラゼン、ベンズ オキサゾール、ベンズチアソール、ベンズイミダゾー ル、キノリン、イソキノリン、シンノリン、キナゾリ ン、キノキサリン、フタラジン、ベングチアジアゾー ル、ベングトリアゾール、フェナジン、フェナンスリジ ン、アクリジン、カルパソール、ベンズオキサジアソー ルがより好ましく、フラン、チオフェン、ビラゾール、 イミダソール、トリアソール、チアソール、インドー ル、チアジアソール、ビリジン、ピリミジン、ピラジ ン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、ベンズオキ サジアゾール等の基が更に好ましい。また、上記ヘテロ 環は、同様の基、アルキル基、アルコキシ基、アリール オキシ基または芳香族炭化水素基で置換されていても良 いしこれらの基と縮環構造を形成していても良い。

【0022】本発明の一般式(II)の化合物について詳細に説明する。R'としては、それぞれ独立に、炭素数1から20までのアルキル基、一つ以上の確黄原子、窒素原子、酸素原子または建素原子を含有する炭素数1から20までのアルキル基、炭素数4から16までのアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から16までのアリール基が好ましく、フルオレン環の9位炭素原子と結合し炭素数5から20の環構造を、あるいは確黄原子、窒素原子または酸素原子を含有する炭素数4から20の環構造を形成しても良い。

【0023】 R'として、炭蒸数1から16までのアルキル基、炭素数1から16までのポリアルキレンオキシ基、炭素数4から8までのアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から14までのアリール基がより好ましく、メチル基、エチル基、ノルマルプロビル基、イソプロビル基、ノルマルブチル展、イソプチル基、ノルマルムキシル基、ノルマルドデシル基、ノルマルへキサデシル基、メチルカルボニルオキシ基、エトキシエトキシエチル基、メチルカルボニルオキシ基、ノルマルプロビルカルボニルオキシス、イソプロピ

ルカルボニルオキシ基、ノルマルブチルカルボニルオキシ基、イソブチルカルボニルオキシ基、ノルマルへキシルカルボニルオキシ基、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基が特に好ましい。

【0024】R*としては、それぞれ独立に、炭素数1 から20までのアルキル基、炭素数1から20までのア ルキルオキシ基、炭素数1から20までのチオエーテル 基、炭漿数1から20までのアルキルカルボニルオキシ 基またはシアノ基が好ましく、炭素数1から16までの アルキル基、炭素数1から16までのアルキルオキシ 基、炭素数1から16までのチオエーテル基、炭素数1 から16までのアルキルカルボニルオキシ基またはシア ノ基がより好ましく、メチル基、エチル基、ノルマルブ ロピル甚、イソプロピル基、ノルマルプチル基、イソブ チル匹、ノルマルヘキシル基、ノルマルオクチル基、2 ーエチルヘキシル基、ノルマルドデシル基、ノルマルヘ キサデシル基、メトキシ基、エトキシ基、ノルマルプロ ビルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ノルマルブチル オキシ基、イソブチルオキシ基、ノルマルヘキシルオキ シ基、ノルマルオクチルオキシ基、2-エチルヘキシル オキシ甚、ノルマルドデシルオキシ甚、ノルマルヘキサ デシルオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、ノルマ ルプロピルチオ基、イソブロビルチオ基、ノルマルブチ ルチオ基、イソブチルチオ基、ノルマルヘキシルチオ 基、ノルマルオクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ 基、ノルマルドデシルチオ基、ノルマルヘキサデシルチ 才甚、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオ キシ苺、ノルマルプロビルカルボニルオキシ茲、イソブ ロピルカルボニルオキシ馬、ノルマルブチルカルボニル オキシ基、イソプチルカルボニルオキシ基、ノルマルへ キシルカルボニルオキシ墓、ノルマルオクチルカルボニ ルオキシ基、2-エチルヘキシルカルボニルオキシ基、 ノルマルドデシルカルボニルオキシ基、ノルマルヘキサ デシルカルボニルオキシ茲、シアノ基が特に好ましい。 【0025】He t としては、上記一般式 (I) の説明 の中で述べたのと同様の炁が好ましい。 A r ²として は、上記一般式(I)の説明の中で述べたのと同様の基 が好ましい。 * は独立にひからままでの数を表す。 ポリ マーの重合度 n としては、5~10000が好まし く、10~100000がより好ましく、20~100 ()()()が特に好ましい。

【0026】本発明に用いられる一般式(I)および一般式(II)で表される化合物のうち特に有効な代表的な 化合物例を示す。

[0027]

[化5]

1.
$$O^{n}C_{10}H_{21}$$
 (Mw=8000)

2.
$$O^{n}C_{1e}H_{33}$$
 $O^{n}C_{1e}H_{33}$ O

[0028]

7.
$$C_{g}H_{17}^{-1} C_{e}H_{17}$$
8. $C_{g}H_{17}^{-1} C_{g}H_{17}$
9. $C_{g}H_{17}^{-1} C_{g}H_{17}$
(Mw=37000)
10. $C_{g}H_{17}^{-1} C_{g}H_{17}$
(Mw=38000)
11. $C_{g}H_{17}^{-1} C_{g}H_{17}$
(Mw=5000)

【0029】上記の一般式 (1) および一般式 (11) で表される重合体の製造方法について説明する。 重合の方法は、米国物件、第5,777,070号簿に明示されている方法や、Macromolecules,1997年,30巻,7686-7691項等に記載されている方法に従って行う事ができる。

【0030】二官能の硼酸武薬と芳香族ハロゲン化物のカップリング反応により重合を行う場合、両モノマーの比率(モル比)は、0.90:1.10~1.00:1.00:

1. 00がより好ましく、0. 98:1. 02~1. 0 0:1. 00が特に好ましい。

【0031】使用する溶媒は、各モノマーを少なくとも

1 質量%以上、好ましくは2 質量%以上溶解して溶液をなすものが好ましく、より好ましくは、炭素数6~20までの芳香族基含有溶媒、特には、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、アニソール、またはこれらのフッ素化物が好ましいがトルエンが最も好適に使用される。

【0032】使用する溶媒の量は、重合の進行により増 粘する反応混合物を効果的に提拌出来るように選択され るが、一般的にはモノマー1gに対して1~100ml が好ましく、3~50mlがより好ましく、5~20m 」が特に好ましい。

【0033】使用する塩基としては、水溶性有機塩基が 好ましく、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素 塩がより好ましく、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムが特に好ましい。使用する塩基の水中の濃度としては、1~10規定が好ましく、1~5規定がより好ましく、1~3規定が特に好ましい。使用する塩基の量としては、ハロゲン化物モノマーに対して、1~10当量が好ましく、1~5当量がより好ましく、1~3当量が特に好ましい。

【0034】使用する重合触媒としては、バラジウム触媒が好ましく、Pd (II) 塩またはゼロ価バラジウム (Pd (0)) がより好ましく、酢酸パラジウム、またはテトラキス (トリフェニルフォスフィン) バラジウム が特に好ましい。使用する重合触媒の量としては、モノマー1モルに対して、1×10°~1×10°モルが好ましく、1×10°~1×10°モルが保に好ましい。

【0035】相関移動触媒の使用は、ポリマーの電合度を上げる為に、非常に効果的である。使用する相関移動 触媒としては、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、クラウンエーテル、クリプタン等が好ましく、テトラアルキ ルアンモニウムハライド、デトラアルキルアンモニウム 硫酸水素塩、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド 等がより好ましく、テトラノルマルブチルアンモニウム ハライド、ベンジルトリエチルアンモニウムハライド、 トリカプリルイルメチルアンモニウムクロライド等が特 に好ましい。使用する相関移動触媒の量としては、モノマー1モルに対し0.001モル~1モルが好ましく、 0.01モル~0.5モルがより好ましく、0.05モル~0.3モルが特に好ましい。

【0036】 重合反応の温度としては、使用する溶媒の 郷点付近が好ましいが、室温~170℃が好ましく、室 温~150℃がより好ましく、室温~130℃が特に好ましい。 重合時間としては、1~50時間が好ましく、 1~24時間がより好ましく、1~10時間が特に好ましい。 生成するポリマーの重合度としては、5~100 000が好ましく、10~10000が特に好ましい。ポリマーの分 散度は1.0~10が好ましく、1.0~7.0がより 好ましく、1.0~5.0が特に好ましい。

【0037】 重合させたポリマーの精製法も特には限定されないが、通常反応溶液を直接あるいは上記の重合に適した溶媒により希釈した後、貧溶媒にã下して再次殿精製する方法が好ましい。貧溶媒としては、アルコール、水、アセトン、酢酸エステル、アセトニトリル、炭化水素系溶媒およびこれらの混合溶媒が好ましく、エタノール、メタノール、水、アセトン、酢酸エチル、アセトニトリル、ペキサン、ヘブタンおよびこれらの混合溶媒がより好ましく、エタノール、メタノール、水、アセトン、酢酸エチル、アセトニトリル、ペキサンおよびこれらの混合溶媒がより好ましい。

【0038】本発明の---般式(I) および/または(I

1)で表される重合体は、これらを含有する発光素子用材料として使用する際に、ブレンドポリマー(複数成分のポリマーの混合物)として使用しても良い。混合するポリマーは、一般式 (I) および/または (II) 自体であっても良いし、ポリフェニレン、ポリフルオレン等の同様の共役ポリマーであっても良いし、他のポリマーでも良い。他のポリマーでも良い。他のポリマーでも良い。他のポリマーであっても良い。がリアルキル (メタ) アクリレート、ポリカーポネート、ポリスチレンダ、実質的に物理・化学的な影響を発現しない不活性ポリマーであっても良い。上記の混合するポリマーは、ポリマー主質末端をエンドキャップしていても、していなくても良い。

【〇〇39】一般式(I)および一般式(II)で表される重合体を少なくとも一つ有することを特徴とする発光素子用材料について説明する。なお、本発明において発光素子用材料とは、発光性化合物単独の役割、又は電子注入性化合物、電子輸送性化合物、ホールに入性化合物、ホール輸送性化合物、およびホスト化合物といった複数の役割を担う材料を意味する。

【0040】本発明における重合体は、単一の成分からなるホモポリマーであっても良いし、多成分からなる共 重合体であっても良い。また上述の様に、特定の可裕溶 媒中でモノマーを重合させて得られたポリマーをそのま ま、あるいは必要に応じて精製したのもに使用しても良い。

【0041】またキャリア移動性の観点から一般式(I)または一般式(II)で表される重合体が電子注入性化合物、電子輸送性化合物、ホール注入性化合物、ホール輸送性化合物、ホスト化合物およびこれらの複数の役割を担う事が好ましい。発光素子用材料または半導体素子用材料としてのポリマーのキャリア移動性の度合いも特には限定されないが、電界強度400~1000((V/cm) '^)の範囲で、電子移動度およびホール移動度ともに1、0×10⁻¹cm²·V⁻¹·s⁻¹以上の値が好ましく、1、0×10⁻¹cm²·V⁻¹·s⁻¹以上の値がより好ましく、1、0×10⁻²cm²·V⁻¹·s⁻¹以上の値がより好ましく、1、0×10⁻²cm²·V⁻¹·s⁻¹以上の値がより好ましく、1、0×10⁻²cm²·V⁻¹·s⁻¹以上の値がおりがましく、1、0×10⁻²cm²·V⁻¹·s⁻¹以上の値がより好ましく、1、0×10⁻²cm²·V⁻¹·s⁻¹以上の値がおりがましく、1、0×10⁻²cm²·V⁻¹·s⁻¹以上の値がおりがましく、1、0×10⁻²cm²·V⁻¹·s⁻¹以上の値がおりましく、1、0×10⁻²cm²·V⁻¹·s⁻¹以上の値がおりましく、1、0×10⁻²cm²·V⁻¹·s⁻¹以上の値がおりましく、1、0×10⁻²cm²·V⁻¹·s⁻¹以上の値がおりましく、1、0×10⁻²cm²·V⁻¹·s⁻¹以上の値が特に好ましい。

【0042】一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄層を形成した発光素子において、少なくとも一層が一般式(1)または一般式(11)で表される取合体を含有する発光素子ついて説明する。発光素子用材料または半導体素子用材料としてのポリマーのキャリア移動性の度合いも特には限定されないが、態界強度400~1000((V/cm)^{1/2})の範囲で、電子移動度およびホール移動度ともに1.0×10^{*/2}cm*・V^{*/1}・s^{*/3}以上の値が好ましく、1.0×10^{*/2}cm*・V^{*/1}・s^{*/3}以上の値が特に好ましい。

【0043】本発明の発光紫子は、陽極と陰極の一対の

電極間に、発光局もしくは発光層を含む複数の有機化合物 時層を形成した構成であり、発光層のほか保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。各層の形成にはそれぞれ 確々の材料を用いることができる。

【0044】有機化合物層は、避子注入性化合物、電子 輸送性化合物、電子注入性および輸送性を兼ねる化合物 (電子注入性兼輸送性化合物)、ホール注入性化合物、 ホール輸送性化合物、ホール注入性およびホール輸送性 を兼ねる化合物(ホール注入性兼輸送性化合物)、電子 注入性兼輸送性とホール注入性兼輸送性化合物、電子 注入性兼輸送性とホール注入性兼輸送性のそれぞれを兼 ねる化合物(電子注入性兼輸送性化合物兼ホール注入性 兼輸送性化合物)、電光性化合物、ホスト化合物、電子 供与性ドーパント、電子受容性ドーパント等から選択さ れる幾つかの材料を含有して使用するものである。

【0045】本発明の有機化合物層は高分子化合物のみで構成されてもよいし、高分子化合物と低分子化合物の 混合物で構成されていてもどちらでもよい。

【0046】本発明の発光索子に使用する有機化合物層中に含まれる、電子注入性化合物、電子輸送性化合物、ホール注入性化合物、ホール輸送性化合物、ホール輸送性化合物、ホール輸送性化合物、ホールを入性兼輸送性化合物、電子注入性兼輸送性化合物、ポールを入性兼輸送性化合物、発光性化合物、ホスト化合物、電子供与性ドーバント、電子受容性ドーバントなどのこれらの化合物は、幾つかの機能を担う性質、部分が一つの分子中に含有されていてもよい。またそれぞれの機能が、別々の分子に分かれていてもよい。またそれぞれの機能が、別々の分子に分かれていてもよい。

【0047】電子建入性兼輸送性化合物兼ホール注入性 兼輸送性化合物が担う電子注入性および輸送性、ホール 注入性および輸送性の寄与の割合は化合物により異なる 値をとり得る。

【0048】本発明の有機化合物層の電子移動度は駆動 電圧の観点から、電界強度400~1000 (〈V/cm) '') の範囲で、3.0×10³cm'·V'·s' 以上の値が好ましく、1.0×10³cm²·V'·s "以上の値がより好ましく、5.0×10³cm'·V

【0049】有機化合物層の電子移動度は、電子注入性化合物、電子輸送性化合物、電子注入性兼輸送性化合物、ホール注入性化合物、ホール結入性兼輸送性化合物、ホール注入性兼輸送性化合物、電子注入性兼輸送性化合物兼示ール注入性兼輸送性化合物の該層を構成するそれぞれの化合物自身がもつ電子移動度により規定されるが、これら化合物同士の混合症によっても電子移動度が規定される。該電子移動度の値を有する化合物としては、主にヘテロ原子含有有機化合物、電子輸送性有機化合物、電荷移動錯体、有機金属錯体、有機金属化合物、電荷移動錯体、およびこれらの重合体、共役系ポリマー、導電性ポリマー等が知られているが、上配置了移動度の値を満

たすものであれば特に限定される事はなく、適宜選択して使用できる。上記の例の中で、含窒素有機化合物、含酸染有機化合物、含硫黃有機化合物、含硼素有機化合物、含脂素有機化合物、含燥有機化合物、液晶性有機化合物、有機化合物蜡体、有機金属性合物、電荷移動錯体、共役系ポリマー等が好ましく、中でもヘテロ原子含有芳香族有機化合物、布券 電荷移動錯体、液晶性有機化合物、電荷移動錯体、液晶性有機化合物、結晶性有機化合物およびこれらの重合体、共役系ポリマー等がより好ましい。

【0050】本発明における電子移動度の測定は、タイム オブ フライト (以下、TOFと称する) 法により 測定した。TOF法については、シンセティック メタルズ (Synth. Met.) 111/112, (2000) 331ページの記載を 参照できる。

【0051】本発明の有機化合物層に用いられる化合物のイオン化ポテンシャルは、通常は最小値をもつ化合物により決まる。該化合物のイオン化ポテンシャルはホール社入性の観点で4.7 c V以上10.0 e V以下であることが好ましく、4.8 e V以上10.0 e V以下であることがより好ましく、4.9 e V以上10.0 e V以下であることが更に好ましい。本発明の有機化合物層に用いられるアリールアミン誘導体のイオン化ポテンシャルも同様にホール注入性の観点で5.0 e V以上10.0 e V以下であることが好ましく、5.2 e V以上10.0 e V以下であることが近に好ましい。

【0052】本発明の有機化合物層を使用する場合には PEDOT-PSS膜(ポリエチレンジオキシチオフェ ンーポリスチレンスルホン酸ドーブ体)のような水系塗 布した薄膜の上に本発明の有機化合物層を設けてもよ い。木発明の有機化合物層を設ける場合には、低分子蒸 膏プロセスでもよいし、塗布プロセスでもよい。塗布プ ロセスの場合、好ましい弥布溶媒としては水、メタノー ル、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブ タノール、蜿酸、酢酸、メチルセロソルブ、エチルセロ ソルブ、エチレングリコール、プロビレングリコール、 ジオキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホ ルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、テトラヒドロ フランおよびこれらの混合溶媒が好ましく、水、メタノ ール、エタノール、プロバノール、イソプロバノール、 酢酸、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレン グリコール、ジオキサン、トルエン、クロロホルム、ジ クロロメタン、ジクロロエタン、テトラヒドロフランお よびこれらの混合溶媒がより好ましい。

【0053】陽極はホール注入性化合物、ホール輸送性 化合物、ホール注入性兼輸送性化合物、ホスト化合物な どにホールを供給するものであり、金属、合金、金属酸 化物、海管性化合物、またこれらの混合物などを用いる ことができ、好ましくは仕事関数が4eV以上の材料で ある。具体例としては、酸化スズ、酸化瓶鉛、酸化イン ジウム、錫ドープ酸化インジウム(ITO)等の導電性 金属酸化物、もしくは金、螺、クロム、ニッケル等の金 属、およびこれらの金属と導電性金属酸化物との混合 物、または無機導退性物質(積層物、沃化銅、硫化銅な ど)、有機尊鑑性材料(ポリアニリン、ポリチオフェ ン、ポリビロールなど)、およびこれらと【TOとの積 層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物、 **有機導電性材料、またはこれらの積層物であり、生産** 性、高導電性、透明性等の点からITOまたはITO/ PEDOT-PSS積層物がより好ましい。陽極の膜障 は材料により適宜逐択可能であるが、通常10 n m ~ 5 μ mの鉱匣のものが好ましく、より好ましくは、50 n m~1μmであり、更に好ましくは100nm~500 nmである。

【0054】腸極は通常、ソーダライムガラス、無アル カリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが 用いられる。ガラスを用いる場合、その材質について は、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アル カリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライ ムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施 したものを使用する事が好ましい。悲板の厚みは、機械 的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラ スを用いる場合には、通常O. 2mm以上、好ましくは O. 7mm以上のものを用いる。陽極の作成には材料に よって輝々の方法が用いられるが、例えばITOの場 合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着 法、化学反応法(ソルーゲル法など)、1TO分散物の **塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処** 理により、素子の駆動電圧を下げて発光効率を高めるこ とも可能である。例えば1TOの場合、UVーオゾン処 理、プラズマ処理などが効果的である。

【0055】险極は電子注入性化合物、電子輸送性化合 物、電子注入性兼輸送性化合物、ホスト化合物などに電 子を供給するものであり、これらの化合物やマトリクス 化合物との低流性やイオン化ポテンシャル、安定性等を **考慮して選択される。陰極の材料としては金属、合金、** 金属ハロゲン化物、金属酸化物、斑気伝導性化合物、有 機金属塩またはこれらの混合物または積層物を用いるこ とができ、具体例としてはアルカリ金瓜(例えばしょ、 Na、K等)およびそのフッ化物または酸化物、アルカ リ土類金属(例えばMg、Ca等)およびそのフッ化物 または酸化物、金、魮、鉛、ブルニウム、ナトリウムー カリウム合金またはそれらの混合金属、リチウムーアル ミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウムー 銀合金またはそれらの混合金属、インジウム、イッテリ ビウム等の希土類金属、アルカリ金属およびアルカリ土 類企展の有機化合物塩等が挙げられ、好ましくは仕事関 数が4eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニ

ウム、リチウムーアルミニウム合金またはそれらの混合 金属、マグネシウムー銀合金またはそれらの混合金属、 有機リチウム塩等である。

【0056】陰極は、上記化合物および混合物の単層構造だけでなく、上記化合物および混合物を含む積層構造を取ることもできる。陰極の膜壁は材料により適宜強択可能であるが、通常10nm~5µmの範囲が好ましく、より好ましくは50nm~1µmであり、更に好ましくは100nm~1µmである。陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。また複数の金属を同時に蒸着して合金を極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。陽極および陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、150/口以下が好ましい。

【0057】発光性化合物は、電界印加時に陽極またはホール注入層、ホール輸送層からホールを注入することができると非に陰極または電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができる機能や、注入された電荷を移動させる機能、ホールと電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有するものであれば何でもよく、一重項励起子または三重項励起子のいずれから発光するものでもよい。発光性化合物として好ましくは共役系不飽和化合物またはオルトメタル化金属錯体またはポルフィリン金属錯体が挙げられるが、他の発光材料を併用して用いてもよい。現体的には下記に挙げる化合物等を用いることができる。

【0058】 (a) ベンソオキサゾール、ベンソイミダ ゾール、ベンソチアソール、スチリルベンゼン、ポリフ ェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジ エン、ナフタルイミド、クマリン、ベリレン、ベリノ ン、オキサジアゾール、アルダジン、シクロベンクジエ ン、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、ピロロ ピリジン、チアジアゾロピリジン、シクロベンタジエ ン、メチリルアミン、労管族ジメチリディン化合物、ピレン、およびこれらの誘導体など。

- (b) 8 キノリノールおよびその誘導体の金属錯体や希 土類鉛体に代表される各種金属錯体など。
- (c) ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフルオレン、ポリフェニレンビニレン、およびこれらの遊換されたポリマー化合物など
- (d) オルトメタル化金属錯体またはポルフィリン金属錯体など。

【0059】前記化合物の中でも、好ましく用いられる 化合物は以下のとおりである。スチリルベンゼン、ポリ フェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタ ジエン、クマリン、ペリレン、オキサジアソール、ビス スチリルアントラセン、キナクリドン、シクロベンタジ エン、スチリルアミン、芳香族ジメチリディン化合物、 ピレン、およびこれらの誘導体など;8ーキノリノール およびその誘導体の金属結体や希土類結体に代表される 各種金属結体など;ポリチオフェン、ポリフェニレン、 ポリフルオレン、ポリフェニレンゼニレン、およびこれ らの置換されたポリマー化合物など;オルトメタル化金 属結体またはポルフィリン金属錯体など:

【0060】前記化合物の中でも、更に好ましく用いられる化合物は以下のとおりである。スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、ペリレン、オキサジアソール、ピススチリルアントラセン、スチリルアミン、芳香族ジメチリディン化合物、ピレン、およびこれらの誘導体など:8ーキノリノールおよびその誘導体の金属錯体や希土短錯体に代表される各種金属錯体など;ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレン、ポリフェニレンにニレンおよびこれらの置換されたポリマー化合物など;オルトメタル化金属錯体またはポルフィリン金属錯体など:

【0061】有機化合物層の脳厚は特に限定されるものではないが、通常 $1 \, \mathrm{nm} \sim 5 \, \mu \, \mathrm{m}$ の範囲のものが好ましく、より好ましくは $5 \, \mathrm{nm} \sim 1 \, \mu \, \mathrm{m}$ であり、更に好ましくは $1 \, \mathrm{0nm} \sim 5 \, \mathrm{00nm}$ である。

【0062】有機化合物層の形成方法は、特に限定され るものではないが、抵抗加熱蒸発、電子ビーム、スパッ タリング、分子碰層法、コーティング法(スピンコート 法、キャスト法、ディップコート法など)、インクジェ ット法、印刷法、転写法、LB(ラングミュアーブロジ ェット) 法などの方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱 蒸着、コーティング法、インクジェット法、印刷法であ る。コーティング法、インクジェット法、印刷法の場 合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹 脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネ ート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリ プチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、 ポリフェニレンオキシド、ポリブタジェン、ボリ(Nー ビニルカルバソール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フ ェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビ ニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽 和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シ リコン樹脂などが挙げられる。

【0063】ホール注入性、ホール輸送性化合物は、陽極からホールを注入する機能、ホールを輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれか有しているものであればよく、重合体を用いても低分子化合物を用いてもよい。その具体例としては、カルバソール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ポリアリールアルカン、ビラゾリン、ビラゾロン、フェニレンジアミン、アリールアミン、アミノ出換カルコン、メチリルアントラセン、フルオレノ

ン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、およびこれら の誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン 化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン 系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(Nービニルカル バソール) 誘導体、アニリン系共宜合体、チオフェン化 合物、ポリチオフェン、置換および無置換ポリチオフェ ンーポリスチレンスルホン酸混合物等の導電性高分子オ リゴマー等が挙げられ、またこれらの混合物であっても よい。とりわけカルバソール、トリアゾール、オキサソ ール、オキサジアソール、イミダゾール、フェニレンジ アミン、アリールアミン、フルオレノン、スチルベン、 シラザン、およびこれらの誘導体、芳香族第三級アミン 化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン 系化合物、アニリン系共敬合体、チオフェン化合物、ボ リチオフェン、罹換および無價換ポリチオフェンーポリ スチレンスルホン酸混合物等の導電性高分子オリゴマー 等がより好ましい。この中でも、ホール輸送機能の点で カルバソール、トリアソール、オキサソール、オキサジ アゾール、イミダゾール、フェニレンジアミン、アリー ルアミン、フルオレノン、シラザン、およびこれらの誘 導体、芳香族第三級アミン化合物、チオフェン化合物、 高換および無で換ポリチオフェンーポリスチレンスルホ ン酸混合物等の導電性高分子オリゴマー等が更に好まし

【0064】電子注入性化合物、電子輸送性化合物、電 子注人性兼輸送性化合物の材料は、陰極から電子を注入 する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入されたホ ールを除壁する機能のいずれか有しているものであれば よい。具体例としては、ピリジン、ピラジン、キノリ ン、キノキサリン、フェナンスロリン、トリアジン、チ エノビラジン、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾー ル、ベンゾトリアソール、フェナントリジン、トリアゾ ール、オキサソール、オキサジアソール、フルオレノ ン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキ ノン、チオビランジオキシド、カルビジイミド、フルオ レニリデンメタン、ジスチリルピラジン、フタロシアニ ン、およびこれらの誘導体、ナフタレンベリレン等の複 **森環テトラカルボン酸無水物、8-キノリノール誘導体** の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾー ルやバンソチアゾールを配位子とする各種企展錯体等が 挙げられる。混合物またはポリマーとして使用してもよ い。とりわけピリジン、ビラジン、キノリン、キノキサ リン、フェナンスロリン、トリアジン、フェナントリジ ン、トリアソール、オキサソール、オキサジアゾール、 フルオレノン、フタロシアニン、およびこれらの誘導 体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無 水物、8-ギノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタ ロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンンチアゾールを 配位子とする各種金属錯体等およびこれらのポリマーが より好ましい。この中でもピリジン、ピラジン、キノリ

ン、キノキサリン、フェナンスロリン、トリアジン、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、フタロシアニン、およびこれらの誘導体、8ーキノリノール誘導体の金属端体やメタルフタロシアニンおよびこれらのポリマーが更に好ましい。

【0065】本発明における有機化合物層に含有されるアリールアミンおよびその誘海体は、通常はホール注入性およびホール輸送性化合物、ホスト化合物として作用するが、高分子になると電子輸送性化合物としても作用することが知られている。アリールアミンおよびその誘導体、Nーフェニルカルバソールおよびその誘導体が好ましく、中でもNーフェニルカルバソールおよびその誘導体がより好ましく用いられる。これらは低分子化合物であっても高分子化合物であってもよい。

【0066】保護層の材料としては、水分や酸素等の素 子劣化を促進するものが素子内へ侵入するのを防止する 機能を有しているものであればよい。その具体例として は、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、T i、Ni等の金属、MgO、SiO、SiQa、Al2O , GeO, NiO, CaO, BaO, FezOx, YiO a、TiOz等の金属酸化物、MgFa、LiF、Al F」、C a Fx等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリブ ロビレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポ リウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロト リフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレ ン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロ エチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少な くとも1種のコモノマーとを含むモノマー混合物を共電 含させて得られる共革合体、共革合主鎖に深状構造を有 する含フッ素共麻合体、吸水率1%以上の吸水性物質、 吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。

【0067】保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば化学蒸剤法(CVD法)、真空蒸剤法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシ(MBB)法、クラスターイオンビーム法、イオンブレーティング法、プラズマ重合法(高周波励起イオンプレーティング法)、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、インクジェット法、印刷法、コーティング法、転写法を適用できる。【0068】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明 するが、本発明はこれにより限定されるものではない。 実施例1

(例示化合物5の合成) 窒素気流下、2,7ービス (4,4,5,5ーテトラメチルー1,3,2ージオキサ ボロランー2ーイル) ー9,9ージーノルマルオクチル フルオレン1.6064g(2,50mmol)、2,7ージプロモー9,9ージーノルマルオクチルフルオレン1、3711g(2,50mmol)、トルエン11m

1、トリカブリルイルメチルアンモニウムクロライド O. 125g (O. 31mmol) を入れ窄温で10分 攪拌した。次いでテトラキス (トリフェニルフォスフィ ン) パラジウムO. 015g (0. 012mmol: 0. 26 m o 1%) を加え、室温で10分撹拌した。次 いで2M炭酸ナトリウム水溶液4.17mlを加え、綴 やかに選流しながら二時間強く撹拌した。次いでトルエ ン4.17m1を加え、還流しながら更に15時間攪拌 した。次いでトルエン5m1を加え還流しながら更に9 時間撹拌した。次いで、末端処理剤として、ピリジンー 3-ボロニックアシッドO. 138g (1. 125mm ol) を加え15時間還流しながら攪拌し、次いで3-プロモビリジン0、084g (0.53mmol) を加 え 5 時間還流しながら攪拌した。反応終了後、トルエン 20mlを加え希釈した後、反応混合物を室温まで冷却 し、メタノール: 水=10:1 (容積比) の溶液の中に **攪拌しながら滴下し、再沈殿精製した。得られたポリマ** ーを濾過して集めた後、メタノール、水で数回洗浄し た。次いで室温で真空乾燥して、例示化合物5のポリマ ーを得た。質量平均分子量(Mw) 76000(ポリス チレン換算)、数平均分子量(Mn)31000(ポリ スチレン換算)、イオン化ポテンシャル(IP) 5、80 e V、恒子親和力3.O e V、エネルギーギャップ2. 80gV、溶液の発光極大波長416nm、吸収極大波 長390nm (クロロホルム中、1×10⁴mol/

【0069】実施例2

(例示化合物6の合成) 実施例1の2、7ージブロモー9、9ージーノルマルオクチルフルオレンを4、7ージブロモー2、1、3ーベンソチアジアゾールに代え、末端処理剤としてそれぞれ、4ーブロモベンソフラザン、2、1、3ーベンソオキサソールー4・イルーボロニックアシッドを使用した以外は実施例1と同様にして重合、精製を行い、例示化合物6の重合体を得た。質量平均分子量(Mw)16000、数平均分子量(Mn)9000、イオン化ポテンシャル(IP)5、86eV、電子線和力3、49eV、エネルギーギャップ2、37eV、溶液の発光極大波長545nm、吸収極大波長449nm(クロロホルム中、1×10°mo1/1)。

【0070】実施例3

(例示化合物7の合成) 爽施例1の2, 7ージブロモー9, 9ージーノルマルオクチルフルオレンをN, N'ージ (4ープロモフェニル) -N, N'ージフェニルベンジジンに代え、末端処理剤としてそれぞれ、2ープロモチェノチオフェン、チエノチエン-2-イルーボロニックアシッドを使用した以外は実施例1と同様にして重合、探製を行い、例示化合物7の重合体を得た。質量平均分子量(Mw) 47000、数平均分子量(Mn) 20000、イオン化ポテンシャル(IP) 5.56cV、電子報和力2.66eV、エネルギーギャップ2.90

e V、溶液の発光極大液長431 n m、吸収極大波反3 76 nm (クロロホルム中、1×10-1mol/1)。

【0071】実施例4

(例示化合物1の合成) 実施例1の2, 7ービス(4, 4、5、5ーテトラメチルー1、3、2ージオキサボロラ ンー2ーイル)-9,9-ジーノルマルオクチルフルオ レンを2, 5ービス(4, 4, 5, 5, テトラメチルー 1. 3. 2ージオキサボロランー2ーイル〉-1. 4ージ ーノルマルデシルオキシベンゼンに、2、7ージブロモ -9、9-ジーノルマルオクチルフルオレンを2、5-ジプロモー1、4ージーノルマルデシルオキシベンゼン に代えた以外は実施例1と同様にして重合、精製を行 い、例示化合物1の低合体を得た。質量平均分子量(M w)8000、数平均分子量(Mn)5000、イオン 化ポテンシャル(IP) 5. 85 c V、電子親和力2. 8 1 e V、エネルギーギャップ 3. 0 4 e V、溶液の発光 極大液長414mm、吸収極大液長358mm(クロロ ホルム中、1×10-1mol/l)。

【0072】实施例5

(発光素子の作成) 洗浄したITO 栽板上に、Bayt ron P (PEDOT/PSS溶液 (ポリ(3, 4) エチレンジオキシチオフェンーポリスチレンスルホン酸 ドープ体) /バイエル社製) を1000cpm、30秒 でスピンコートした後、150℃で1.5時間真空乾燥 し、ホール注入/輸送性膜を作成した(膜厚約100m m)。この上に例示化合物 5 の 4 0 m g をキシレン 4 m 1に溶かした溶液をスピンコート(1000rpm、2 O秒)した(膜厚約100ヵm)。次いでこの有機薄膜 上にパターニングしたマスク(発光面積が5mm×5m mとなるマスク)を設置し、蒸着装置内でカルシウムを 膜厚250nmで蒸着した後、アルミニウムを膜厚30 Onmで蒸浴し(1. 0×10⁻⁸Pa~1. 3×10 - 'pa)、発光素子を作成した。発光特性は以下のよ うに測定した。東陽テクニカ製ソースメジャーユニット 2400型を用いて、ITOを陽極、上記カルシウム: 比較化合物L.

アルミニウムを陰極として直流定電圧を発光素子に印加 し発光させ、輝度をトプコン社の輝度計BM-8、発光 波長を浜松フォトニクス社製スペクトルアナライザーP MA-11を用いて測定した。

【0073】また、高温保存時の耐久性を評価するため に、作製した業子を60℃、20%相対限度の条件下で 3時間放置後に発光させて相対輝度(駆動電圧10V で、素子作製直後の輝度を100とし、経時後輝度を相 対値として表示)を測定した。測定結果は以下のとおり である。 最低駆動電圧 (発光が観測される最低の電圧) は4∨で、5∨において287mΑ/cm′の電流密度 を示し、81 c d/m*の輝度で非常に色純度の良い濃 青色発光を示した。最大発光波長 l m a x は 4 4 0 n m、色皮糜標 (O. 153, O. 060)、外部量子効 第0.05%であった。経時後の相対輝度は85であっ

【0074】比較例1

実施例5の例示化合物5を、ペンゼン環でポリマー主鎖 未端を処理した比較化合物1に代えた以外は実施例5と 同様にして素子を作成した。 発光特性は実施例1と同様 に測定した。測定結果は以下のとおりである。

【0075】最低駆動電圧(発光が観測される最低の電 圧) は4Vで、5Vにおいて108mA/cm³の電流 密度を示したに過ぎず、 $11 \ \mathrm{c} \ \mathrm{d} / \mathrm{m}'$ の輝度を示した に過ぎなかった。また発光色は淡青~青緑色であった。 極大発光波長えmaxは422mmと483mm、半値 幅125nmの発光を示し、溶液での発光物性から大き く変化してしまった(溶液での発光模大液長は約416 nm、半値幅は約40nmであり)。色度座標は非常に **色純度の低下した(0.178,0.264)を示し** た。外部量子効率は0.01%に過ぎなかった(10 V、97cd/m²で測定)。経時後の相対輝度は65 であった。

[0076]

【化7】

【0077】实施例6

実版例 5 の例示化合物 5 の 4 0 m g を例示化合物 5 : 試 験用化合物 1:試験用化合物 2 = 3 0 . 4 m g : 8 m g:1.6mgの混合物に代えた以外は実施例1と同様 にして索子を作成した(総脳厚約100 nm)。発光特 性は実施例1と間様に測定した。測定結果は以下のとお りである。

【0078】最低駆動電圧(発光が観測される最低の電

圧) は3Vで、4Vにおいて219mA/cm²の電流 密度を示し、1010cd/m³の輝度で緑色発光を示 した。最大発光波長 Amaxは531nm、色度座標 (0.364,0.582)、外部量子効率0.13% であった。経時後の相対輝度は88であった。

[0079]

[化8]

試験化含物1.

試験化合物2.

【0080】比較例2

実施例6の例示化合物5を比較化合物1に代えた以外は 実施例6と間様にして素子を作成した(総験厚約100 nm)。発光特性は実施例1と同様に測定した。測定結 果は以下のとおりである。

【0081】最低駆動電圧(発光が観測される最低の電圧)は3Vで、4Vにおいて62mA/cm²の電流密度を示したに過ぎず、568cd/m²の輝度の緑色発光を示したに過ぎなかった。最大発光液長えmaxは590nm、色度座標(0.338,0.592)を示した。外部量子効率は0.26%と電流値が小さい為、見かけ上高い値を示した。経時後の相対輝度は55であった。

【0082】本発明の化合物を使用する事による案子特 性の向上のメカニズムの詳細は未だ明らかではないが、 一つにはボリマー主鎖末端に結合したヘテロ環により、 陸極金属との間で何らかの相互作用が生じ、
陸極金属との間で何らかの相互作用が生じ、
陸極からの 電子注入の性質が改善される事、もう一つには陸極との 相互作用によりボリマー鎖間の相互作用が緩和され、エ キサイマー生成が抑制される事等を現在のところ想定し ている。

[0083]

【発明の効果】上記の結果より、本発明の化合物を使用する事で、高い電流値と高輝度発光を示し、ポリマー主 質問の相互作用によるエキサイマー形成を阻害して良好な色純度の素子を作成できることが明らかになった。更に高温保管後の輝度低下が小さく耐久性に優れた素子を提供できる。また途布プロセスによる積層型案子の作成が実現でき、実用上有用である。

フロントベージの続き

ドターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 4J002 BC02X BG05X CE00W CE00X CG00X GP00 4J032 CA03 CA04 CA06 CA07 CA12 CB01 CD01 CE03 CG01 CG03